

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-170643

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 22 C 38/00  
// H 01 F 1/053

識別記号

3 0 3 D

庁内整理番号

7047-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)7月24日

7303-5E

H 01 F 1/04

H

審査請求 有 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石用合金

⑯ 特 願 平2-206044

⑰ 出 願 昭58(1983)8月4日

⑱ 特 願 昭58-141850の分割

⑲ 発 明 者 藤 村 節 夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 佐 川 眞 人 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑲ 発 明 者 松 浦 裕 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑳ 出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

㉑ 代 理 人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

明 細 書 (~~全文~~ 訂正)

## 1. 発明の名称

永久磁石用合金

## 2. 特許請求の範囲

(1) 合金組成が原子百分比でR(下記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とからなる)12.5~20%, R<sub>1</sub> 0.05~5%, B 4~20%, 残部実質的にFeから成り, 前記Feの一部を全組成に対して35%以下(0%を除く)のCoで置換したことを特徴とする永久磁石用合金;

但し, R<sub>1</sub>はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの一種以上, R<sub>2</sub>はNdとPrの一種以上, 又はNdとPrの合計が80%以上で残りがR<sub>1</sub>以外のYを包含する希土類元素の少なくとも一種。

(2) 合金組成が原子百分比でR(下記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とからなる)12.5~20%, R<sub>1</sub> 0.05~5%, B 4~20%, 下記の所定%以下の添加元素Mの一種以上(但し, Mとして二種以上の前記添加元素を含む場合は, M含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下), 残部実質的にFe

から成り, 前記Feの一部を全組成に対して35%以下(0%を除く)のCoで置換したことを特徴とする永久磁石用合金;

但し, R<sub>1</sub>はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの一種以上, R<sub>2</sub>はNdとPrの一種以上, 又はNdとPrの合計が80%以上で残りがR<sub>1</sub>以外のYを包含する希土類元素の少なくとも一種であり, 添加元素Mは下記の通り;

Ti	3%,	Zr	3.3%,
Hf	3.3%,	Cr	4.5%,
Mn	5%,	Ni	6%,
Ta	7%,	Ge	3.5%,
Sn	1.5%,	Sb	1%,
Bi	5%,	Mo	5.2%,
Nb	9%,	Al	5%,
V	5.5%,	W	5%,

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源希少なコバルトを多量に使用しない, 希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関する。

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端末機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久磁石材料もまた高性能化が求められている。

現在の代表的な永久磁石材料はアルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。最近のコバルトの原料事情の不安定化にともない、コバルトを20~30重量%含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。一方、希土類コバルト磁石は最大エネルギー積20MGOe以上を有する高性能磁石であるが、コバルトを50~65重量%も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていないSmを多量に使用するため大変高価である。しかし、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で、付加価値の高い磁気回路に多く使われるようになった。

希土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには、高価なコバルトを含まず、かつ希土類金属として、鉱石中に多量に含まれているネオジムやプラセオジムのような軽希土類元素を中心成分とすることが必要である。

このような希土類コバルト磁石に代る永久磁石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

希土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている鑄造法や粉末冶金的手法では、希土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク(A. E. Clark)はスパッタしたアモルファス $TbFe_2$ が4.2Kで30kOeの高い保磁力( $H_c$ )を有することを見出し、300~350℃で熱処理することによって室温で $H_c = 3.4kOe$ 、最大エネルギー積( $(BH)_{max}$ ) = 7MGOeを示すことを示し

た( Appl. Phys. Lett. 23(11), 1973, 642 - 645)。

クロート(J. J. Croat)等はNd, Prの軽希土類元素を用いたNdFe及びPrFeの超急冷リボンが $H_c = 7.5kOe$ を示すことを報告している。しかし、Brは5kG以下で $(BH)_{max}$ は3~4MGOeを示すにすぎない( Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 1096, J. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2404 - 2406)。

このように、予め作成したアモルファスを熱処理する方法と超急冷法の二つが、希土類・鉄系磁石を得る最も有望な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれも薄膜又は薄帯であり、スピーカやモータなどの一般の磁気回路に用いられる磁石材料ではない。

さらにクーン(N. C. Koon)等はLaを加えることによって重希土類元素を含有したFeB系合金の超急冷リボンを得て、 $(Fe_{0.92}B_{0.08})_{0.9}Tb_{0.05}La_{0.05}$ の組成のリボンを熱処理することにより、 $H_c = 9kOe$ に達することを見出した(Br = 5kG, Appl. Phys. Lett. 39(10), 1981, 840 -

842)。

カバコフ(L. Kabacoff)等は、FeB系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、 $(Fe_{0.9}B_{0.2})_{1-x}Pr_x$  ( $x = 0 \sim 0.3$ 原子比)の組成の超急冷リボンを作成したが、室温での $H_c$ は数Oeのレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53(3) 1982, 2255 ~ 2257)。

これらのスパッタングによるアモルファス薄膜及び超急冷リボンから得られる磁石は、薄く、寸法的な制約を受け、それ自体として一般の磁気回路に使用可能な実用永久磁石ではない。即ち、従来のフェライトや希土類コバルト磁石のような任意の形状・寸法を有するバルク永久磁石体を得ることができない。また、スパッタ薄膜及び超急冷リボンはいずれも本質上等方性であり、室温での磁石特性は低く、これらから高性能の磁気異方性永久磁石を得ることは、事実上不可能である。

最近、永久磁石はますます過酷な環境—たとえば、磁石の薄型化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これ

らに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一層の高保磁力化が必要とされる。(一般に永久磁石のI<sub>Hc</sub>は温度上昇にともない低下する。そのため室温におけるI<sub>Hc</sub>が小さければ、永久磁石が高温度に露されると減磁が起こる。しかし、室温におけるI<sub>Hc</sub>が十分高ければ実質的にこのような減磁は起こらない。)

フェライトや希土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、(BH)<sub>max</sub>も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な実用永久磁石用合金を提供することを基本的目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先にR-Fe二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ室温付近で安定な化合物合金ないしは磁石を作ることを目標とし、多数の系を探った結果、特にFeBR系

化合物及びFeBRM系化合物が磁石化に最適であることを見出した(特願昭57-145072, 特願昭57-200204)。

ここでRとはYを包含する希土類元素の内、少なくとも一種以上を示し、特にNd, Prの軽希土類元素が望ましい。Bはホウ素を示す。MはTi, Zr, Hf, Cr, Mn, Ni, Ta, Ce, Sn, Sb, Bi, Mo, Nb, Al, V, Wの内から選ばれた一種以上を示す。

このFeBR系磁石は実用に十分な300℃以上のキュリー点を有し、且つ、R-Fe二元系では従来成功していなかったフェライトや希土類コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

またRとしてNdやPrなどの資源的に豊富な軽希土類元素を中心組成とし、高価なCoやSmを必ずしも含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特性((BH)<sub>max</sub>=31MG0e)をも大幅に越える(BH)<sub>max</sub> 36MG0e以上もの特性を有する。

さらに、本発明者等はこれらFeBR系、FeBRM系化合物合金ないしは磁石が従来のアモルファス薄

膜や超急冷リボンとはまったく異なる結晶性のX線回折パターンを示し、磁気異方性を有する新規な磁気異方性を有する正方晶系結晶構造を主相として有することを見出した(特願昭58-94870)。

これらのFeBR系、FeBRM系合金のキュリー点は一般に300℃前後～370℃であるが、さらにこれらの系においてFeを置換して50原子%以下のCoを含有する永久磁石用合金は、より高いキュリー点を有し、同一出願人により出願されている(FeCoBR系特願昭57-166663号、FeCoBRM系特願昭58-5813号)。

本発明はさらに、前述のFeCoBR及びFeCoBRM系合金磁石において得られる高いキュリー点と、これらとほぼ同等以上の高い最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を保有しさらにその温度特性、特にI<sub>Hc</sub>を向上せしめ得る永久磁石用合金を提供することを具体的目的とする。

本発明によれば、RとしてNdやPrなどの軽希土類を中心としたFeCoBR及びFeCoBRM系磁石用合金

に、Rの一部として重希土類を中心としたR<sub>1</sub>としてDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの内一種を含有することによって、FeCoBR系、FeCoBRM系において高い(BH)<sub>max</sub>を保有したままI<sub>Hc</sub>をさらに向上せしめた。

即ち、本発明による永久磁石用合金は次の通りである。

合金組成が原子百分比でR(下記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とからなる)12.5～20%, R<sub>1</sub> 0.05～5%, B 4～20%, 残部実質的にFeから成り、前記Feの一部を全組成に対して35%以下(0%を除く)のCoで置換したことを特徴とする永久磁石用合金;

但し、R<sub>1</sub>はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの内一種以上、R<sub>2</sub>はNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で残りがR<sub>1</sub>以外のYを包含する希土類元素の少なくとも一種。

合金組成が原子百分比でR(下記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>とからなる)12.5～20%, R<sub>1</sub> 0.05～5%, B 4～20%, 下記の所定%以下の添加元素Mの一種以上(但し、Mとして二種以上の前記添加元素を含む

場合は、M含量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、残部実質的にFeから成り、前記Feの一部を全組成に対して35%以下(0%を除く)のCoで置換したことを特徴とする永久磁石用合金;

但し、 $R_1$ はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの内一種以上、 $R_2$ はNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で残りが $R_1$ 以外のYを包含する希土類元素の少なくとも一種であり、添加元素Mは下記の通り:

Ti	3%,	Zr	3.3%,
Hf	3.3%,	Cr	4.5%,
Mn	5%,	Ni	0%,
Ta	7%,	Ge	3.5%,
Sn	1.5%,	Sb	1%,
Bi	5%,	Mo	5.2%,
Nb	9%,	Al	5%,
V	5.5%,	W	5%,

また、最終製品中には下記の数値以下の代表的な不純物が含有されてもよい。

Cu	2%,	C	2%,
P	2%,	Ca	4%,
Hg	4%,	O	2%,
Si	5%,	S	2%,

但し、不純物の合計は5%以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入することが予想されるが、上記限界値以上になると特性が低下する。これらの内、Siはキュリー点を上げ、また耐食性を向上させる効果を有するが、5%を越えるとI<sub>Hc</sub>が低下する。Ca, HgはR原料中に多く含まれることがあり、またI<sub>Hc</sub>を増す効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため多量に含有するのは望ましくない。

なお、本発明においてボロン(B)は、従来の磁性材料におけるように、例えば非晶質合金作成時の非晶質化促進元素又は粉末冶金法における焼結促進元素として添加されるものではなく、本発明に係るR-Fe(Co)-B正方晶化合物の必須構成元素である(なお、CoはFeの一部を置換)。

本発明の新規な化合物に基づく合金は粉末化し

た後成形焼結することによってもっとも効果的に実用永久磁石を得ることが可能である。

上記組成による永久磁石用合金は、特に最も効果的に用いた場合、即ち磁気異方性焼結永久磁石として用いた場合、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub> 20 MGOe以上を有したまま、保磁力I<sub>Hc</sub> 10kOe以上を有する高性能磁石が得られる。

本発明の永久磁石用合金は室温以上で磁氣的に安定で、磁気異方性を有するFe(Co)-B-R正方晶化合物を含むものであれば、その形態は問わず、塊状あるいは粉体等の公知の形態の永久磁石用の素材の他、Fe(Co)-B-R正方晶化合物を含む任意の形態からなる永久磁石用材料をも包含する。

以下に本発明をさらに詳述する。

FeBR系合金を用いてなる磁石は前述の通り高い(BH)<sub>max</sub>を有するが、I<sub>Hc</sub>は従来の高性能磁石の代表であるSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>型磁石と同等程度(5~10 kOe)であった。

これは強い減磁界を受けたり、温度が上昇する

ことによって減磁されやすいこと、即ち安定性が良くないことを示している。磁石のI<sub>Hc</sub>は一般に温度上昇と共に低下する。例えば前述の30MGOe級のSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>型磁石やFeBR系磁石では100℃ではおよそ5kOe程度の値しか保有しない。(表4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車用モータ等では強い減磁界や温度上昇があるため、このようなI<sub>Hc</sub>では使用できない。高温においても尚一層の安定性を得るためには高いキュリー点を有すると共に室温付近でのI<sub>Hc</sub>の値をもっと大きくする必要がある。

また、室温付近においても、磁石の時間経過による劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的な擾乱に対しても一般的にI<sub>Hc</sub>が高い方が安定であることがよく知られている。

以上のことから、本発明者等はFeCoBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土類元素中のDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの内一種以上と、NdやPrなどの軽希土類元素等を組み合わせることによって、FeBR系、FeCoBR系合金を用いた磁石

では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

更に、本発明による成分系では、 $I_{Hc}$ の増大のみならず、減磁曲線の角形性の改善、即ち $(BH)_{max}$ の一層増大の効果をも具備することが判った。

なお本発明者等はFeCoBR系合金を用いた磁石の $I_{Hc}$ を増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R又はBの含有量を多くする。
- (2) 添加元素Mを加える。(FeCoBRM系磁石)

しかしながら、R又はBの含有量を増加する方法は、各々 $I_{Hc}$ を増大するが、含有量が多くなるにつれてBrが低下し、その結果 $(BH)_{max}$ の値も低くなる。

また、添加元素Mも $I_{Hc}$ 増大の効果を有するが、添加量の増加につれて $(BH)_{max}$ が低下し飛躍的な改善効果には繋げられない。

本発明の永久磁石用合金においては、重希土類を中心とする希土類元素 $R_1$ の含有と、 $R_2$ とし

$R_2$ の和より成るが、RとしてYを包含し、Nd, Pr, La, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Pm, Tm, Yb, Luの希土類元素である。そのうち $R_1$ はDy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの七種のうち少なくとも一種を用い、 $R_2$ は上記七種以外の希土類元素を示し、特に軽希土類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。(但し、Smは高価であり $I_{Hc}$ を降下させるのでできる限り少ない方が好ましく、Laは不純物としてよく希土類金属中に含まれるがやはり少ない方が好ましい。)

これらRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物(他の希土類元素、Ca, Mg, Fe, Ti, C, O等)を含有するもので差支えない。

B(ホウ素)としては、純ボロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl, Si, C等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石用合金は、磁気異方性焼結永久磁石として用いた場合(以下同様)、既述のRを $R_1$ と $R_2$ の合計として原子百分比で $R_1$  0.05

でNd, Prを主体とすることと、さらにR, B, Coの所定範囲内の組成とに基づき、時効処理を施した場合の $I_{Hc}$ の増大が顕著である。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気異方性焼結体に時効処理を施すと、Brの値を損ねることなく $I_{Hc}$ を増大させ、さらに減磁曲線の角形性改善の効果もあり、 $(BH)_{max}$ はほぼ同等かまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、R, B, Coの範囲と、(Nd, Pr又は両者)の量を規定することにより、時効処理前においても $I_{Hc}$ 約10kOe以上が達成され、R内における $R_1$ の所定の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加される。

即ち、本発明合金を用いることにより、 $(BH)_{max}$  20MG0e以上を保有したまま、Tc約310~約640℃かつ $I_{Hc}$  10kOe以上で示される十分な安定性を兼ね具え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供できる。

$(BH)_{max}$ ,  $I_{Hc}$ の最大値は各々40.6MG0e(表2, №17), 20.0kOe(表2, №19)を示した。

本発明の永久磁石用合金に用いるRは、 $R_1$ と

~5%,  $R_1$  12.5~20%, B 4~20%, Co 35%以下、残部Feの組成において保磁力 $I_{Hc}$ 約10kOe以上、残留磁束密度Br 9 kG以上、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$  20MG0e以上の高保磁力・高エネルギー積を示す。

$R_1$ の0.2~3%,  $R_1$  13~19%, B 5~11%, Co 23%以下、残部Feの組成は最大エネルギー積 $(BH)_{max}$  29MG0e以上を示し、好ましい範囲である。

また、 $R_1$ としてはDy, Tbが特に望ましい。

Rの量を12.5%以上としたのは、Rがこの量よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが析出して保磁力が急激に低下するためである。Rの上限を20%としたのは、20%以上でも保磁力は10kOe以上の大きい値を示すがBrが低下して $(BH)_{max}$  20MG0e以上に必要なBrが得られなくなるからである。

$R_1$ の量は上述Rに置換することによって捉えられる。 $R_1$ 量は表2, №2に示すように僅か0.2%の置換でもHcが増加しており、さらに減磁

曲線の角形性も改善され  $(BH)_{max}$  が増加していることが判る。R<sub>1</sub> 量の下限值は  $I_{Hc}$  増加の効果と  $(BH)_{max}$  増大の効果とを考慮して 0.05% 以上とする(第2図参照)。R<sub>1</sub> 量が増加するにつれて、 $I_{Hc}$  は上昇していき(表2, No. 2~7),  $(BH)_{max}$  は 0.4% をピークとしてわずかな減少するが、例えば 3% の置換でも  $(BH)_{max}$  は 29MG0e 以上を示している(第2図参照)。

安定性が特に要求される用途には  $I_{Hc}$  が高いほど、すなわち R<sub>1</sub> を多く含有する方が有利であるが、しかし R<sub>1</sub> を構成する元素は希土類鉱石中にもわずかししか含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は 5% とする。B 量は、4% 以下になると  $I_{Hc}$  が 10kOe 以下になる。また B 量の増加も R 量の増加と同じく  $I_{Hc}$  を増加させるが、Br が低下していく。 $(BH)_{max}$  20MG0e 以上であるためには B 20% 以下が必要である。

本発明の永久磁石用合金では、35% 以下の Co の含有により  $(BH)_{max}$  を高く保持しつつ温度特性が改善されるが、一般に Fe 合金に Co を添加すると、

その添加量に比較してキュリー点が上昇するものと逆に下降するものがあり添加効果を予測することは困難である。

本発明において FeBR 系中の Fe の一部を Co で置換したときのキュリー点は、第1図に示す通り Co の置換量の増大に伴い徐々に増大する。Co の置換はわずか(例えば 0.1~1%) でもキュリー点増大に有効であり第1図に示すようにその置換量により約 310~約 640℃ の任意のキュリー点をもつ合金が得られる。Fe を Co で置換する場合、Co 量の増大と共に  $I_{Hc}$  は減少傾向を示すが、当初  $(BH)_{max}$  は、減磁曲線の角形性が改善されるためやや増大する。

Co 25% 以下では、Co は他の磁気特性特に  $(BH)_{max}$  に実質上影響を与えることなくキュリー点の増大に寄与し、特に Co 23% 以下では同等以上である。

Co 含有量が 25% を越えると  $(BH)_{max}$  は低下していき 35% を越えるとさらに低下し、 $(BH)_{max}$  は 20MG0e より低くなる。また、Co 5% 以上の含有によ

り Br の温度係数(室温~140℃の平均値)は約 0.1%/℃ 以下になる。本発明の FeCoBR 系合金を用いた磁石はまた、常温着磁後の 100℃ における暴落テストでは、Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 磁石、或いは R<sub>1</sub> 成分を含まない FeBR 磁石と比べて極めて僅かな減磁率を示し、安定性が大きく改善されている。

なお Co に関して同様の議論は FeCoBRM 系についても同様に成立ち、キュリー点増大の効果は M の添加元素により多少の変動があるが基本的傾向は同じである。

添加元素 M は  $I_{Hc}$  を増し、減磁曲線の角形性を増す効果があるが、一方その添加量が増すに従い、Br が低下していくため、 $(BH)_{max}$  20MG0e 以上を有するには Br 9 kG 以上が必要であり、添加量の各々の上限は先述の値以下と定められる。2 種以上の M を添加する場合の M 合計の上限は、実際に添加された当該 M 元素の各上限値のうち最大値を有するものの値以下となる。例えば Ti, Ni, Nb を添加した場合には、Nb の 9% 以下となる。M とし

ては、V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Al, Sn が好ましい。なお、一部の M (Sb, Sn 等)を除いて、M の添加量は凡そ 3% 以内が好ましく Al は 0.1~3% (特に 0.2~2%) が好ましい。

本発明の永久磁石用合金は最も効果的に実用永久磁石にするため焼結体とすることが好ましく、その場合平均結晶粒径は、FeCoBR 系、FeCoBRM 系いずれにおいても 1~100 $\mu$ m 好ましくは 2~40 $\mu$ m、特に好ましくは約 3~10 $\mu$ m の範囲にあることが重要である。焼結は 900~1200℃ の温度で行うことができる。時効処理は焼結後 350℃ 以上当該焼結温度以下、好ましくは 450~800℃ で行うことができる。焼結に供する合金粉末は 0.3~80 $\mu$ m (好ましくは 1~40 $\mu$ m、特に好ましくは 2~20 $\mu$ m) の平均粒度のものが適当である。焼結条件等については、すでに同一出願人の出願に係る特願昭 58-88373 号、58-90039 号に開示されている。

以下本発明の態様及び効果について実施例に従って説明する。試料はつぎの工程によって作成した。(純度は重量%で表示)

(1) 合金を高周波溶解し、水冷銅鋳型に鋳造、出発原料はFeとして純度99.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(19.38% B, 5.32% Al, 0.74% Si, 0.03% C, 残部Fe)、Rとして純度99.7%以上(不純物は主として他の希土類金属)を使用。(Coは純度99.9%の電解Coを使用)。

(2) 粉碎 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次いでボールミルにより3時間微粉碎(3~10 $\mu$ m)。

(3) 磁界(10kOe)中配向・成形(1.5 t/cm<sup>2</sup>にて加圧)。

(4) 焼結 1000~1200℃ 1時間Ar中、焼結後放冷

得られた試料を加工研摩後、電磁石型の磁石特性試験器によって磁石特性を調べた。

#### 実施例 1.

Rとして、Ndと他の希土類元素とを組合わせた合金を作り、上記の工程により磁石化した。結果を表1に示す。希土類元素Rの中でも、Na 11~14に示すようにDy, Tb, Ho等、IHc改善に顕著な効

(Na 12), Er (Na 13), Yb (Na 14) 等も同様の効果を有するが、Dy, TbはHc増大に効果が特に顕著である。R<sub>1</sub>の内、Dy, Tb以外の元素も10kOeを十分に越えるIHcを有し、高い(BH)<sub>max</sub>を有する。(BH)<sub>max</sub> ≥ 30MGOe級で、これほどの高いIHcを有する磁石材料はこれまでにない。Ndに代えて、Prを用いても(Na 15)或いは、(Nd+Pr)をR<sub>2</sub>のうち80%以上としても(Na 16)、(BH)<sub>max</sub> 20MGOe以上を示す。

第3図に典型的なIHcを有する0.8%Dy(表1, Na 8)の減磁曲線を示す。Fe-B-Nd系の例(表1, Na \* 1)に比べてIHcが十分高くなっている様子が判る。

#### 実施例 3.

添加元素Mとして、純度99%のTi, Mo, Bi, Mn, Sb, Ni, Ta, Sn, Ge, 98%のW, 99.9%のAl, 95%のHf, またVとして81.2%のVを含むフェロバナジウム, Nbとして87.8%のNbを含むフェロニオブ, Crとして61.9%のCrを含むフェロクロムおよびZrとして75.5%のZrを含むフェロジ

果を有する元素(R<sub>1</sub>)が存在することが判った。なお、\*を付したものは比較例を示す。またCo5%以上の含有により、Br温度係数は0.1%/℃以下となることが表1から認められる。

#### 実施例 2.

Nd, Prを中心とした軽希土類元素に、実施例1で挙げた希土類の種類及び含有量をもっと広範囲で選んで合金を作製し、前述の方法で磁石化した。さらに、一層のIHc増大効果を持たせるため、600~700℃×2時間、Ar中において熱処理を施した。結果を表2に示す。

表2, Na \* 1は希土類としてNdだけを用いた比較例である。Na 2~Na 7はDyをNdに置換していった場合を示す。Dy量の増加に伴ないIHcは次第に増大してゆくが(BH)<sub>max</sub>は0.4%Dyのあたりで最高値を示す(なお第2図も参照)。

第2図によれば、Dyは0.05%から効果を示し始め、0.1%, 0.3%と増大に伴いIHcへの効果を増大する(第2図の横軸をlogスケールに変換すると明瞭になる)。Gd(Na 11), Ho(Na 10), Tb

ルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに500~700℃で時効処理を行なった。結果を表3に示す。

FeCoBR系に添加元素Mを加えたFeCoBRM系合金についても、十分に高いIHcが得られることが確かめられる。表3, Na 1の減磁曲線を第3図曲線3に示す。

(以下余白)

表 2

No.	原子百分率組成(%)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
1	Fe-5Co-8B-15Nd	11.1	33.4
2	Fe-5Co-8B-14.8Nd-0.2Dy	11.6	35.8
3	Fe-5Co-8B-14.6Nd-0.4Dy	12.0	37.2
4	Fe-5Co-8B-14.2Nd-0.8Dy	13.3	33.8
5	Fe-5Co-8B-13.8Nd-1.2Dy	14.9	31.9
6	Fe-5Co-8B-13.5Nd-1.5Dy	15.7	30.7
7	Fe-5Co-8B-12Nd-3Dy	16.8	29.4
8	Fe-10Co-7B-13.5Nd-1.5Dy	13.9	32.7
9	Fe-20Co-7B-13.5Nd-1.5Dy	12.2	29.0
10	Fe-10Co-8B-14Nd-1Ho	12.4	33.6
11	Fe-10Co-8B-14Nd-1Gd	11.4	31.8
12	Fe-10Co-8B-14Nd-1Tb	14.6	33.6
13	Fe-10Co-8B-14Nd-1Er	12.9	30.3
14	Fe-10Co-8B-14Nd-1Yb	11.6	34.1
15	Fe-8Co-8B-14Pr-1Dy	14.2	22.8
16	Fe-10Co-8B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	12.7	24.5
17	Fe-5Co-7B-13.5Nd-0.5Dy	11.8	40.6
18	Fe-5Co-7B-13.5Nd-1.5Dy	18.2	34.8
19	Fe-5Co-7B-14Nd-1.5Dy	20.0	33.4
20	Fe-5Co-7B-13Nd-1Ce-1.5Dy	14.2	38.5

表 4

	室 温 (22℃)		100 ℃	
	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
RCO(2-17型) 磁石	6.2	29.3	5.2	26.4
Fe-8B-15Nd	11.4	34.0	5.6	26.8

以上、本発明はFeを主体とし、またRとしても資源的に豊富であり工業上入手し易い希土類元素(Nd, Pr)を主体とした新規なFe(Co)-B-R正方晶化合物を含む永久磁石用合金を提供するものであり、この合金は特に永久磁石用素材として有用である。これを用いることにより、高残留磁化、高保磁力、高エネルギー積を有する磁気異方性焼結体永久磁石の提供も可能としたものであり、しかも所定のR(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>)を組合せることにより温度特性(特に保磁力)を高エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を保有したまま一層高め、かつFeの-

表 1

No.	原子百分率組成(%)	Brの温度係数(1/℃)	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
1	Fe-8B-15Nd	0.14	11.4	12.3	34.0
2	Fe-10Co-8B-15Nd	0.09	10.6	11.9	33.1
3	Fe-8B-14.2Nd-0.8Dy	0.14	16.1	12.0	34.2
4	Fe-10Co-14Nd-1Dy	-	0	0	0
5	Fe-10Co-10B-5Nd-1Dy	-	< 5	< 5	< 5
6	Fe-10Co-17B-28Nd-2Dy	-	16.2	5.0	< 5
7	Fe-10Co-8B-13.2Nd-0.8Dy	0.09	14.4	11.8	34.0
8	Fe-20Co-8B-13.2Nd-0.8Dy	0.08	15.8	11.9	33.5
9	Fe-30Co-8B-13.2Nd-0.8Dy	0.07	10.8	11.7	32.2
10	Fe-40Co-8B-13.2Nd-0.8Dy	0.07	7.6	10.8	20.3
11	Fe-5Co-8B-13.5Nd-1Dy	0.10	14.8	12.0	33.8
12	Fe-10Co-7B-7Pr-7Nd-2La-0.5Ho	0.10	13.2	9.8	21.3
13	Fe-10Co-7B-13Pr-2La-1Tb	0.10	12.1	10.2	22.5
14	Fe-10Co-7B-14Nd-1Gd-0.5Yb	0.09	14.3	10.9	26.0

表 3

No.	原子百分率組成(%)	iHc(kOe)	(BH) <sub>max</sub> (MGoe)
1	Fe-10Co-7B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	12.8	34.5
2	Fe-20Co-7B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	11.1	30.5
3	Fe-10Co-7B-13.5Nd-1.5Dy-4Nb	12.2	26.8
4	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	13.9	32.2
5	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Al	14.1	30.8
6	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ti	11.6	29.7
7	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1V	12.6	28.8
8	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ta	12.1	31.2
9	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Cr	12.7	28.3
10	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mo	13.3	31.1
11	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mn	12.5	28.2
12	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ni	10.8	29.6
13	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Ge	11.3	27.3
14	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Sn	14.8	21.5
15	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-0.5Sb	10.1	22.4
16	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Bi	11.8	27.5
17	Fe-10Co-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Zr	10.8	28.8



部をCoで置換することによりFeBR系に対してもキュリー点を高めることを達成でき、従って工業的にきわめて高い価値をもつものである。特に永久磁石材料としての利点は、従来のSm-Co系と対比するとその主成分元素の点で極めて顕著である。

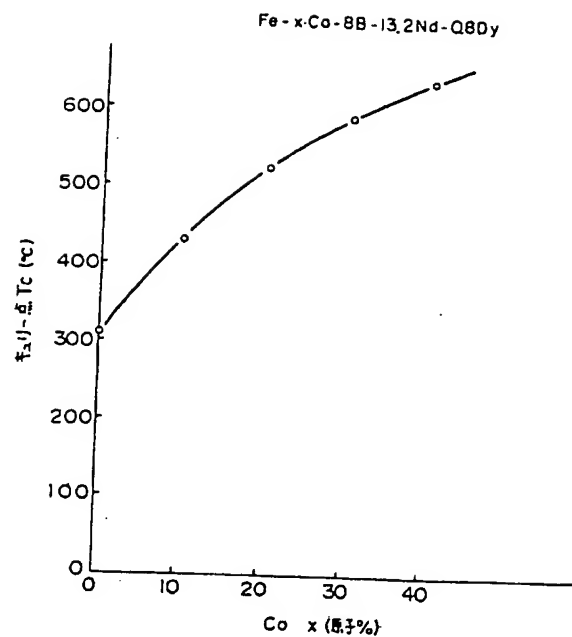
極めて有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

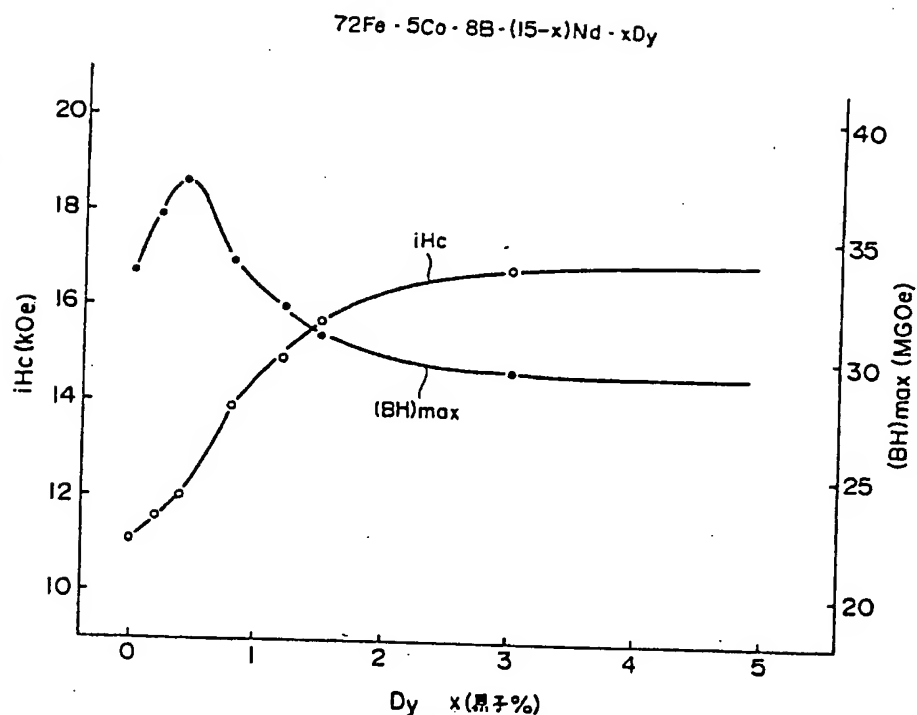
第1図は、本発明の一実施例においてFeをCoで置換した場合のCo含有量とキュリー点 $T_c$ の関係を示すグラフ、第2図は、本発明の一実施例においてNdをR<sub>1</sub>元素Dyで置換した場合のDy含有量と $iH_c$ 、 $(BH)_{max}$ との関係を示すグラフ、第3図は、代表的実施例の減磁曲線を示すグラフを夫々示す。

出願人 住友特殊金属株式会社  
代理人 弁理士 加藤 朝 道

第1図

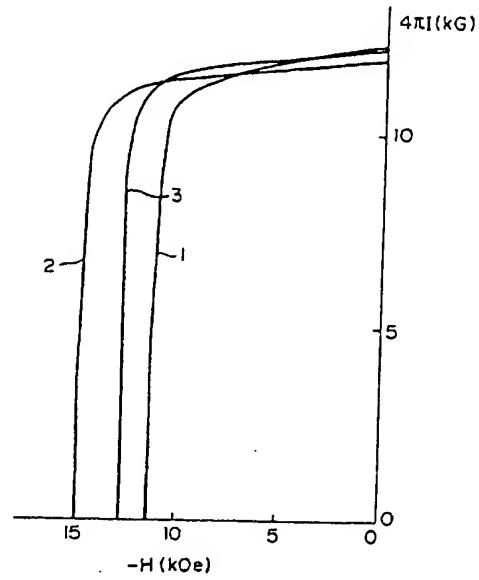


第2図



第3図

1. Fe-8B-15Nd 表1 No. 41  
 2. Fe-20Co-8B-13.2Nd-Q8Dy 表1 No. 8  
 3. Fe-10Co-7B-13.5Nd-15Dy-1Nb 表3 No. 1



第1頁の続き

②発明者 山本 日登志 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

②発明者 戸川 雅夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内